

1 / 1 WPAT - ©Derwent

**AN** - 1999-372276 [32]  
**XA** - C1999-110079  
**TI** - Supported olefin polymerization catalyst system, particularly for propylene or ethylene  
**DC** - A17 A60 E11 E12 E19  
**PA** - (FARH ) HOECHST AG  
 (TARG ) TARGOR GMBH  
**IN** - BOHNEN H; FRITZE C  
**NP** - 4  
**NC** - 23  
**PN** - **DE19757540** A1 19990624 DW1999-32 C08F-004/626 8p \*  
 AP: 1997DE-1057540 19971223

WO9933881 A1 19990708 DW1999-34 C08F-004/605 Ger  
 AP: 1998WO-EP08050 19981210  
 DSNW: BR CN JP KR US  
 DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP1042371 A1 20001011 DW2000-52 C08F-004/605 Ger  
 FD: Based on WO9933881  
 AP: 1998EP-0965805 19981210; 1998WO-EP08050 19981210  
 DSR: BE DE ES FI FR GB IT NL

BR9814410 A 20001010 DW2000-55 C08F-004/605  
 FD: Based on WO9933881  
 AP: 1998BR-0014410 19981210; 1998WO-EP08050 19981210

**PR** - 1997DE-1057540 19971223  
**IC** - C08F-004/605 C08F-004/626 C08F-004/622 C08F-004/646 C08F-010/00  
**AB** - DE19757540 A  
 NOVELTY - Supported olefin polymerization catalyst system with high reactivity and good polymer morphology includes a Lewis base covalently bonded to a support and an organometallic compound as cocatalyst.  
 DETAILED DESCRIPTION - Supported catalyst system comprises:  
 (a) a support;  
 (b) a Lewis base of formula (I) covalently bonded to the support;  
 (c) an organometallic compound of formula (II) as cocatalyst;  
 (d) a metallocene(s); and  
 (e) an organometallic compound of formula (III):  
 M2R3R4R5 (I)  
 M2R6R7R8 (II)  
 (M4R9j)k (III)  
 R3 - R5 = H, halogen, 1-20C alkyl, 6-40C aryl or 7-40C alkyl aryl or aralkyl



and two or three can form 2-20C hydrocarbons;  
R6 - R8 = H, halogen or 1-40C halogen-containing group such as 1-40C haloalkyl, 6-40C haloaryl or 7-40C haloalkyl aryl or haloaralkyl and two or three can form 2-20C halogen-containing groups;  
R3 - R5 = H, halogen, 1-40C hydrocarbon group such as 1-20C alkyl, 6-40C aryl or 7-40C alkyl aryl or alkyl;  
M2 = group V element, especially N or P;  
M3 = group III element, especially B or Al;  
M4 = group I, II or III element, preferably Mg or especially Al;  
j = 1-3;  
k = 1-4.

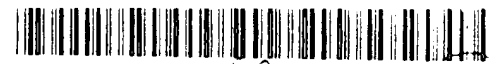
INDEPENDENT CLAIMS are included for the preparation of olefin polymers using the above catalyst system and the preparation of the above catalyst system by reacting (b) and (c) with (a) and then reacting with a solution or suspension containing (d) and (e).

USE - This is for olefin polymerization (claimed), particularly propylene, or ethylene, optionally copolymerized with propylene, 1,3-butadiene or norbornene.

ADVANTAGE - The catalyst gives high reactivity and good polymer morphology without the disadvantages of the prior art.(Dwg.0/0)

- MC** - CPI: A02-A06E A02-A07A A02-A10 A02-D A04-G01A E05-B E05-C E05-E E05-F E05-G E05-L E05-M E05-N E10-B04
- UP** - 1999-32
- UE** - 1999-34; 2000-52; 2000-55





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 197 57 540 A 1

Ex 22-5

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 4/626 A  
C 08 F 4/622  
C 08 F 4/646  
C 08 F 10/00

⑪ Aktenzeichen: 197 57 540.4  
⑫ Anmeldetag: 23. 12. 97  
⑬ Offenlegungstag: 24. 6. 99

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Fritze, Cornelia, Dr., 60529 Frankfurt, DE; Bohnen,  
Hans, Dr., 47441 Moers, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Geträgertes Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend  
a) einen Träger,  
b) eine Lewis-Base der Formel I,  
c) eine Organometallverbindung der Formel II als Cokatalysator,  
d) mindestens ein Metallocen,  
e) Organometallverbindung der Formel III,  
worin die Organometallverbindung der Formel II kovalent an den Träger gebunden ist.  
Das geträgerte Katalysatorsystem kann zur Herstellung von Olefinpolymeren verwendet werden.

DE 197 57 540 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend mindestens ein Metallocen, einen Co-Katalysator, ein Trägermaterial, eine Lewis-Base und eine Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphismologie erzielt.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

MAO als wirksamer Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuss eingesetzt werden zu müssen. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form  $LMX^+X^-$  nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

EP 558158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form  $[R_3NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$  dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z. B.  $Cp_2ZrMe_2$  liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion  $Cp_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$  ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US 5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form  $[R_3NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$  durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei. EP 426 637 beschreibt ein Verfahren in dem das Lewis-saure  $CPh_3^+$  Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls  $B(C_6F_5)_4^-$ .

Für eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren ist eine Trägerung vorteilhaft, um die Morphologie des resultierenden Polymers zu beeinflussen. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Borat-Anionen ist in WO 9109882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quartären Ammoniumverbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, auf einem anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung umgesetzt.

Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat.

In WO 96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Me-

talocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

Die Aufgabe bestand darin ein geträgertes Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymorphismologie garantiert.

Zudem bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems zu entwickeln, das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem Einschleusen oder aber erst im Polymerisationssystem durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein geträgertes Katalysatorsystem und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) einen Träger
- b) eine Lewis-Base der Formel I
- c) eine Organometallverbindung der Formel II als Co-katalysator
- d) mindestens ein Metallocen,
- e) Organometallverbindung der Formel III,

worin die Organometallverbindung der Formel II kovalent an den Träger gebunden ist.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch a) Umsetzung einer Lewis-Base der Formel I und einer Organometallverbindung der Formel II mit einem Träger und b) anschließende Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsproduktes (modifiziertes Trägermaterial) mit einer Lösung oder Suspension, enthaltend eine Metallocen-Verbindung und mindestens eine Organometall-Verbindung der Formel III. Die Aktivierung des Metallocens durch Umsetzung mit dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukt kann wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers beschrieben. Die Zugabe eines Additivs, z. B. Antistatikums, welches zum Polymerisationssystem zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

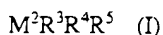
Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Aluminosilicate, Zeolithe,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ThO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , oder  $Li_2O$ , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000  $m^2/g$ , bevorzugt von 150 bis 500  $m^2/g$  auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500  $\mu m$ , bevorzugt 5 bis 350  $\mu m$ .

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0  $ml/g$ , bevorzugt 1,0 bis 3,5  $ml/g$ . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig

eingestellt werden.

Die Lewis-Base entspricht der allgemeinen Formel I, worin



$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe sein kann. Außerdem können entweder zwei Reste oder alle drei Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  über  $C_2$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein.

$M^2$  ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

Triethylamin  
Triisopropylamin  
Triisobutylamin  
Tri(n-butyl)amin  
N,N-Dimethylanilin  
N,N-Diethylanilin  
N,N-2,4,6-Pentamethylanilin  
Dicyclohexylamin  
Pyridin  
Pyrazin  
Triphenylphosphin  
Tri(methylphenyl)phosphin  
Tri(dimethylphenyl)phosphin.

Bei den Organometall-Verbindungen der Formel II handelt es sich um starke, neutrale Lewissäuren

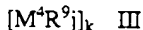


worin

$M^3$  ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, bevorzugt Bor und Aluminium und  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -halogenhaltige Gruppe, wie  $C_1$ - $C_{40}$ -Halogen-Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Halogen-Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogen-Alkyl-Aryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogen-Aryl-Alkyl-Gruppe bedeutet, wobei mindestens einer der Reste  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  eine  $C_1$ - $C_{40}$ -halogenhaltige Gruppe ist.

Beispiele für bevorzugte Organometall-Verbindungen der Formel II sind Tris(pentafluorphenyl)boran und Tris(pentafluorphenyl)aluminium.

Bei den Organometallverbindungen der Formel III handelt es sich um neutrale Lewissäuren, worin



$M^4$  ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist. Bevorzugt sind dabei die Elemente Magnesium und Aluminium. Besonders bevorzugt ist Aluminium.

Die Reste  $R^9$  können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -Kohlenwasserstoff-Gruppe wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe.  $j$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 3 und  $k$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 4.

Beispiele für bevorzugte Organometall-Verbindungen der Formel III sind

Trimethylaluminium  
Triethylaluminium  
Triisopropylaluminium  
Trihexylaluminium  
Trioctylaluminium

Tri-n-butylaluminium

Tri-n-propylaluminium

Trisoprenaluminium

Dimethylaluminiummonochlorid

Diethylaluminiummonochlorid

Diisobutylaluminiummonochlorid

Methylaluminiumsesquichlorid

Ethylaluminiumsesquichlorid

Dimethylaluminiumhydrid

Diethylaluminiumhydrid

Diisopropylaluminiumhydrid

Dimethylaluminium(trimethylsiloxid)

Dimethylaluminium(triethylsiloxid)

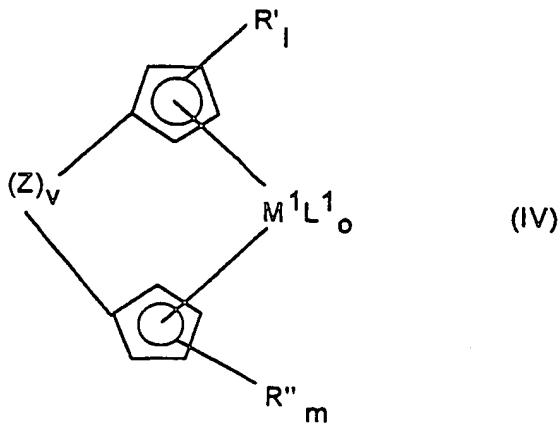
Phenylalan

Pentafluorphenylalan

o-Tolylalan.

Metallocenverbindungen können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z. B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschreiben, - Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder - Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel IV,



worin

$M^1$  ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,  $R'$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^x$  sind, worin  $R^x$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R'$  sind eine  $C_1$ - $C_{30}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{25}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste  $R'$  können so miteinander verbunden sein, daß die Reste  $R'$  und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4$ - $C_{24}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

$R''$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^x$  sind, worin  $R^x$  gleich oder verschieden ein Was-

serstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl sind, oder R" sind eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R" können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R" und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann.

l gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

L<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, oder OR<sup>y</sup>, SR<sup>y</sup>, OSiR<sub>3</sub><sup>y</sup>, SiR<sub>3</sub><sup>3</sup>, PR<sub>2</sub><sup>y</sup> oder NR<sub>2</sub><sup>y</sup> bedeuten, worin R<sup>y</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe sind, oder L<sup>1</sup> sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethan-sulfonyl-Gruppe, o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist, Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M<sup>2</sup>R<sup>2</sup>R<sup>z</sup>, worin M<sup>2</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>2</sup> und R<sup>z</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R' und/oder R" ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel IV, insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

50 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

55 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

60 [4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>5</sup>-5,4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium

[4-(η<sup>5</sup>-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium

65 [4-(η<sup>5</sup>-3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium

[4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

[4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetra-



hydroindenyl)]-dichlorozirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3'-tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium  
 (Tertbutylamido)-tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan  
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan-dichlorotitan  
 (Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan  
 (Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan  
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan  
 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid  
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid  
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid  
 Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium  
 Tetrachloro-[2-[bis( $\eta^5$ -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)hexan]dizirkonium  
 Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-( $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium  
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zir-

koniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 5 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 30 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 35 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 40 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 45 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dimethylzirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dimethylzirkonium  
 50 [4-( $\eta^5$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dimethylzirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethyltitan  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethylzirkonium  
 55 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethylhafnium  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethyltitan  
 60 4-( $\eta^5$ -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethyltitan  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkonumdichlorid  
 65 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkonumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-  
 indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-  
 indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-  
 indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-inde-  
 nyl)zirkoniumdimethyl.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Dodecan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Organometall-Verbindung der Formel III vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel I zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt weiter mit einer Organometall-Verbindung der Formel II umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, bevorzugt ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten und 2 Stunden. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel I in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis mit einer oder mehreren Organometall-Verbindungen der Formel II umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel I mit einem Äquivalent einer Organometall-Verbindung der Formel II. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel I mit einem Äquivalent einer Organometall-Verbindung der Formel II. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Vakuum getrocknet.

Die Umsetzung der Mischung einer oder mehrerer Metal-

locenverbindungen z. B. der Formel IV und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel III mit dem modifizierten Trägermaterial geht vorzugsweise so vorstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindung z. B. der Formel IV in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Organometall-Verbindungen der Formel III, die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung z. B. der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III beträgt  $100 : 1$  bis  $10^{-4} : 1$ . Vorzugsweise beträgt das Verhältnis  $1 : 1$  bis  $10^{-2} : 1$ .

Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder vor der Zugabe zum Polymerisationsreaktor in einem Reaktionsgefäß mit einer Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III umgesetzt werden. Die Zugabe einer Organometallverbindung der Formel III hat einen positiven Einfluß auf die Aktivität des Katalysatorsystems. Polymerisationskatalysatoren bestehend aus einem wie oben beschriebenen modifizierten Trägermaterial und einer Metallocenverbindung z. B. der Formel IV zeigen deutlich niedrigere Aktivitäten verglichen mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem, das eine Mischung aus dem oben beschriebenen modifizierten Trägermaterial, einer Metallocenverbindung z. B. der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III enthält.

Die Menge an modifiziertem Träger zu einer Metallocenverbindung z. B. der Formel IV beträgt vorzugsweise  $10 \text{ g} : 1 \text{ µmol}$  bis  $10^{-3} : 1 \text{ µmol}$ . Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung z. B. der Formel IV zu der auf dem Träger fixierten Organometallverbindung der Formel II beträgt  $100 : 1$  bis  $10^{-4} : 1$ , vorzugsweise  $1 : 1$  bis  $10^{-2} : 1$ .

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine, in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homopolymerisation oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  polymerisiert, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefin wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren  $C_3-C_{20}$ -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und/oder einem oder mehreren  $C_4-C_{20}$ -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur

von -60 bis 300°C, besonders bevorzugt 30 bis 250°C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt.

Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z. B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylthranilsäure, die in DE-A-35 43 360 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z. B.  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Poly-

ethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxymethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A 107 127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A 636 636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und  $\text{SO}_2$  sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metallocenbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z. B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakter.

#### Beispiel 1

##### Darstellung modifizierter Träger

5 g  $\text{SiO}_2$  (PQ MS 3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 h) wurden in 30 ml Toluol suspendiert. Dazu wurden 0,25 ml N,N-Dimethylanilin gegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 1,02 g Tris(pentafluorophenyl)boran versetzt und eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und dreimal mit Toluol gewaschen. Lösemittelreste wurden vom Rückstand im Ölpumpenvakuum entfernt.

## Darstellung des Katalysators A

In 3 ml Toluol wurden 8,3 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl gelöst und mit 1 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Dazu gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,15 g eines freifließenden geträgerten Katalysators.

## Beispiel 3

## Polymerisation von Propen

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 4 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm<sup>3</sup> Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 2 in Heptan resuspendiert und diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es resultieren 1,1 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 132 kg PP/g Metallocen × h.

## Beispiel 4

## Darstellung des Katalysators B

3 ml Toluol wurden 8,3 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl. Dazu gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,05 g eines freifließenden geträgerten Katalysators.

## Beispiel 5

## Polymerisation von Propen

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 4 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm<sup>3</sup> Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 4 in Heptan resuspendiert und diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (40°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es resultieren 0,33 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 40 kg PP/g Metallocen × h.

## Darstellung des Katalysators C

3 ml Toluol wurden 9,1 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid gelöst und mit 1 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Dazu gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,16 g eines freifließenden geträgerten Katalysators.

## Beispiel 7

## Polymerisation von Propen

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 4 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm<sup>3</sup> Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 6 in Heptan resuspendiert und diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es resultieren 1,0 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 118 kg PP/g Metallocen × h.

## Patentansprüche

1. Geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend
  - a) einen Träger
  - b) eine Lewis-Base der Formel I
  - c) eine Organometallverbindung der Formel II als Cokatalysator
  - d) mindestens ein Metallocen
  - e) Organometallverbindung der Formel III, worin die Organometallverbindung der Formel II kovalent an den Träger gebunden ist.
2. Verwendung eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Olefinpolymers.
3. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1.
4. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1, enthaltend als Verfahrensschritte
  - a) die Umsetzung einer Lewis-Base der Formel I und einer Organometallverbindung der Formel II mit einem Träger und
  - b) anschließende Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension enthaltend eine Metallocen-Verbindung und mindestens eine Organometall-Verbindung der Formel III.